






Biodegradable mineral wool composition for use as a thermal and/or noise insulation product

Patent number: NZ502123
Publication date: 2001-12-21
Inventor: DE MERINGO ALAIN; LAFFON FABRICE; BERNARD JEAN-LUC
Applicant: SAINT GOBAIN ISOVER
Classification:
- international: **C03C13/00; C03C13/06; C03C13/00; (IPC1-7): A01G31/00; C03C13/00; C03C13/06**
- european: C03C13/00; C03C13/06
Application number: NZ19990502123 19990504
Priority number(s): FR19980005706 19980506; WO1999FR01054 19990504

Also published as:

 WO9956525 (A1)
 EP0994647 (A1)
 FR2778399 (A1)
 CA2295868 (A1)
 EP0994647 (B1)

more >>

[Report a data error here](#)**Abstract of NZ502123**

A biodegradable mineral wool comprising the following constituents, in percentages by weight: SiO₂ 38-52%, preferably 40-48% Al₂O₃ 17-23% SiO₂ + Al₂O₃ 56-75, preferably 62-72% RO (CaO + MgO) 9-26%, preferably 12-25% MgO 4-20%, especially 7-16% MgO/CaO 0.8, preferably 1.0 or 1.15 R₂O (Na₂O + K₂O) 2% P₂O₅ 0-5% Fe₂O₃ (total iron) > 1.7% B₂O₃ 0-5% MnO 0-4% TiO₂ 0-3% And the R₂O and Al₂O₃ contents satisfy the relationship $0.2 \geq R_{2O}/Al_{2O3} \geq 0.8$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01G 31/00, C03C 13/00, 13/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/56525 (43) Date de publication internationale: 11 novembre 1999 (11.11.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01054 (22) Date de dépôt international: 4 mai 1999 (04.05.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/05706 6 mai 1998 (06.05.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ISOVER SAINT GOBAIN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERNARD, Jean-Luc [FR/FR]; 51, rue André Oudin, Giencourt, F-60600 Clermont (FR). LAFFON, Fabrice [FR/FR]; 34, rue Hermel, F-75018 Paris (FR). DE MERINGO, Alain [FR/FR]; 294, rue Saint-Jacques, F-75005 Paris (FR). (74) Mandataire: RENOUS CHAN, Véronique; Saint-Gobain Recherche, 39, Quai Lucien Lefranc, F-93303 Aubervilliers (FR).		(81) Etats désignés: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, HR, HU, IN, IS, JP, KR, NO, NZ, PL, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>
(54) Title: BIODEGRABLE MINERAL WOOL COMPOSITION (54) Titre: COMPOSITION DE LAINE MINÉRALE AYANT UN CARACTÈRE BIODEGRADABLE (57) Abstract The invention concerns a mineral wool capable of dissolving in a physiological medium, comprising the following constituents in weight percentages as follows: SiO ₂ 38-52 %; Al ₂ O ₃ 17-23 %; SiO ₂ + Al ₂ O ₃ 56-75 %, preferably 62-72 %; RO (CaO + MgO) 9-26 %, preferably 12-25 %; MgO 4-20 %; MgO/CaO > 0,8, preferably > 1,0 or > 1,15 %; R ₂ O(Na ₂ O + K ₂ O) > 2 %; P ₂ O ₅ 0-5 %; Fe ₂ O ₃ (total iron) > 1,7 %, preferably > 2 %; B ₂ O ₃ 0-5 %; MnO 0-4 %; TiO ₂ 0-3 %. (57) Abrégé L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, et qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants: SiO ₂ 38-52 %; Al ₂ O ₃ 17-23 %; SiO ₂ + Al ₂ O ₃ 56-75 %, de préférence 62-72 %; RO (CaO + MgO) 9-26 %, de préférence 12-25 %; MgO 4-20 %, notamment 7-16 %; MgO/CaO > 0,8, de préférence > 1,0 ou > 1,15; R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O) > 2 %; P ₂ O ₅ 0-5 %; Fe ₂ O ₃ (fer total) > 1,7 %, de préférence > 2 %; B ₂ O ₃ 0-5 %; MnO 0-4 %; TiO ₂ 0-3 %.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

5

COMPOSITION DE LAINE MINERALE AYANT UN CARACTERE BIODEGRADABLE

10 La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine
15 de roche, de basalte, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent une température de liquidus élevée et une grande fluidité à leur température de fibrage.

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "externes", par exemple du type de ceux
20 utilisant une cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-O 465 310 ou EP-O 439 385.

Le procédé de fibrage par centrifugation dit "interne", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés
25 d'orifices, est par contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition plus riche en oxydes alcalins, de température de liquidus moins élevée et de viscosité à température de fibrage plus grande que la laine de roche ou de basalte. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets EP-O 189 354 ou EP-O 519
30 797.

Il a cependant été récemment mis au point des solutions techniques permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de laine de roche ou de basalte, notamment en modifiant la composition du matériau

constitutif des centrifugeurs et leurs paramètres de fonctionnement. On pourra pour plus de détails à ce sujet se reporter notamment au brevet WO93/02977. Cette adaptation s'est révélée particulièrement intéressante en ce sens qu'elle permet de combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de type roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement. Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue au feu très élevée.

Deux voies sont donc maintenant possibles pour fibrer de la laine de roche ou de basalte, le choix de l'une ou l'autre dépendant d'un certain nombre de critères, dont le niveau de qualité requis en vue de l'application visée et celui de faisabilité industrielle et économique.

A ces critères, s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

L'invention a alors pour but d'améliorer la composition chimique des laines minérales du type roche ou basalte, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable et/ou à concilier un caractère biodégradable avec une capacité à être fibrée par centrifugation interne (sans exclure cependant d'autres modes de fibrage).

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO ₂	38-52%, de préférence 40-48%
Al ₂ O ₃	17-23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	56-75 %, de préférence 62-72 %
RO (CaO et/ou MgO)	9-26%, de préférence 12-25%
MgO	4-20%, notamment 7-16%
MgO/CaO	≥0,8, de préférence ≥1,0 ou ≥1,15

R_2O (Na_2O et/ou K_2O)	$\geq 2\%$
P_2O_5	0-5%
Fe_2O_3 (fer total)	$> 1,7\%$, de préférence $> 2\%$,
MnO	0-4%
B_2O_3	0-5%
TiO_2	0-3%

Elle peut, en outre comprendre, de préférence, des teneurs en Fe_2O_3 (fer total) et en P_2O_5 telles que :

$$1 \leq Fe_2O_3 \text{ (fer total)} / P_2O_5 \leq 20 \text{ quand } P_2O_5 \geq 0,5\%$$

- (Dans toute la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3% de composés à considérer comme des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce type de famille de compositions).

- La sélection d'une telle composition a permis de cumuler toute une série d'avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

- Ainsi, il s'agit bien d'une composition de laine minérale de type roche : son taux en oxydes alcalins (R_2O) essentiellement sous forme Na_2O et/ou K_2O est modéré, inférieur à 12 et plutôt inférieur à 10 ou même 8%. Et parallèlement, son taux en oxydes alcalino-terreux (RO), essentiellement sous forme CaO et/ou MgO , est relativement élevé, d'au moins 9% et même plutôt d'au moins 12% ou même 16%. Le taux en oxyde de fer (quantifié sous forme de Fe_2O_3 mais correspondant à la teneur totale en fer, par convention) a été réglé à un taux relativement significatif, à au moins 1,7% et plutôt même d'au moins 5%. Une présence dans la composition d'un tel taux se justifie tout particulièrement quand la composition doit être fibrée par centrifugation interne, car il a été constaté que celle-ci permettrait de ralentir la corrosion des matériaux constituant le centrifugeur. L'oxyde de manganèse MnO pourrait notamment jouer un rôle similaire, c'est la raison pour laquelle la composition peut optionnellement en contenir quelques pourcents.

Par ailleurs, la viscosité au fibrage d'une telle composition peut être suffisante pour une centrifugation interne, on peut la qualifier de " roche

dure", ce qui est notamment dû à une teneur appropriée en silice et en alumine.

Quant au caractère biodégradable, il était déjà connu que certains composés permettaient de l'améliorer considérablement dans des compositions de type roche notamment, comme le P_2O_5 , alors que d'autres oxydes paraissaient au contraire tendre à le diminuer, tout au moins à pH neutre. On pourra se reporter, par exemple aux brevets EP-O 459 897 et WO93/22251. Cependant, un ajout massif de P_2O_5 ne s'est pas avéré dans le contexte de l'invention la voie la plus judicieuse. En effet, peuvent intervenir d'autres considérations, par exemple économiques, (le P_2O_5 provenant de matières premières coûteuses) et également techniques : les changements dans les proportions en P_2O_5 , et notamment en alumine dans la composition peuvent en faire varier d'autres propriétés dans un sens indésirable ou inconnu. Ainsi, le P_2O_5 n'est pas sans influence sur la viscosité de la composition, tout comme l'alumine. Or, tout particulièrement pour les compositions de type roche à fibrer par centrifugation interne, celles qui intéressent le plus l'invention, le comportement viscosimétrique de la composition est un critère très critique et important à maîtriser, régler de façon adéquate.

Par ailleurs, certains composés peuvent être intéressants pour certaines propriétés et pourtant être non favorables à une haute biodégradabilité, ce qui paraît être le cas du fer, avantageux comme mentionné plus haut pour prolonger la durée de vie des centrifugeurs, mais qui pourrait tendre à diminuer la biodégradabilité de la laine de roche, ou le cas de l'alumine, judicieux pour régler la viscosité de la composition mais pouvant ne pas être très favorable vis-à-vis de la biosolubilité, notamment mesurée par des tests in vitro à pH neutre.

L'invention a alors établi un compromis judicieux entre toutes ces données, essentiellement de la façon suivante : la composition peut contenir du P_2O_5 , mais dans une teneur modérée d'au plus 5%, et plutôt d'au plus 4%. Elle contient également de l'oxyde de fer, avantageux mais pour d'autres raisons que la biodégradabilité. Elle parvient cependant à un niveau de biodégradabilité élevé sans ajout excessif de P_2O_5 (ou tout autre composé très particulier supposé favorable à la biodégradabilité), par un autre moyen, qui a

consisté, notamment, à jouer sur la proportion relative en MgO par rapport à CaO. En effet, généralement, les compositions de type roche contenaient une proportion en chaux CaO supérieure à celle en magnésie MgO. Il s'est avéré qu'en inversant ce rapport, on parvenait à atteindre le niveau de biodégradabilité élevé que l'on ne pouvait jusque-là obtenir qu'avec des teneurs importantes en P_2O_5 pour "compenser" des teneurs significatives en alumine et en fer. A noter un avantage subsidiaire non négligeable lié à un taux en P_2O_5 faible : trop de P_2O_5 tend en effet à augmenter la température de liquidus de la composition, ce qui n'est évidemment pas favorable à un fibrage par centrifugation interne.

Un autre trait caractéristique selon l'invention concerne la combinaison de ce rapport particulier MgO/CaO avec un taux d'alumine assez élevé, puisque d'au moins 17%. Il s'est avéré que cette combinaison permettait de remplir de façon satisfaisante les critères de biosolubilité, aussi bien mesurés selon des tests in vitro à pH neutre que selon des tests in vitro à pH acide. En effet, il n'a pas été tranché de façon définitive sur le point de savoir quel pH était le plus représentatif du milieu physiologique in vivo, notamment celui des régions pulmonaires. Un fort taux d'alumine paraissait jusque là être favorable à une dissolution rapide à pH acide mais faible/lente à pH neutre.

L'invention permet d'obtenir un haut niveau de biosolubilité, au moins mesuré in vitro, quel que soit le pH, en sélectionnant un fort taux d'alumine, mais en adaptant la teneur en oxydes alcalino-terreux de façon à conserver son effet bénéfique à pH acide sans être pénalisant à pH neutre.

A noter que la somme $SiO_2 + Al_2O_3$ permet de régler pour une bonne part le comportement viscosimétrique des compositions.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions respectent la relation :

$$R_2O / Al_2O_3 \text{ entre } 0,2 \text{ et } 0,8$$

Le taux en oxydes alcalins R_2O , soit Na_2O et/ou K_2O essentiellement, est de préférence d'au moins 5%, notamment maintenu dans des gammes de l'ordre de 5 à 12% (ou éventuellement 13%).

Quant au taux en oxyde(s) de fer (fer total), comme vu plus haut, il est avantageux d'en prévoir au moins 4%, et même au moins 5%, pour protéger

les centrifugeurs, notamment entre 5 et 9%. En outre, les oxydes de fer peuvent jouer favorablement sur la tenue au feu de la laine minérale obtenue.

Avantageusement, les compositions selon l'invention respectent également la relation suivante, exprimée selon un rapport de pourcentages pondéraux : MgO / CaO compris entre 1 et 3. On obtient ainsi l'effet
5 avantageux mentionné plus haut, sans qu'un excès trop important de MgO par rapport au CaO rende l'approvisionnement en matières premières de ces oxydes trop compliqué ou onéreux.

Les compositions selon l'invention ont de préférence un taux en P_2O_5
10 d'au moins 0,5 ou d'au moins 1%, et notamment de l'ordre de 1,5 à 4%. Ce taux modéré influe sur la biodégradabilité très avantageusement, sans trop pénaliser économiquement la composition ni trop influencer sur sa température de liquidus.

Selon une autre variante, le taux de P_2O_5 peut être inférieur, notamment
15 de 0% ou, par exemple, de 0,1 à 0,5% ou de 0,1 à 1%.

Le taux préférentiel en CaO de la composition selon l'invention est inférieur ou égal à 15%, notamment d'au moins 2%, avantageusement entre 5 et 14%.

Parallèlement, le taux préférentiel en MgO de la composition est inférieur
20 ou égal à 20%, et de préférence d'au moins 7%, la gamme préférée se situant entre 5 et 14%.

On peut considérer qu'outre le P_2O_5 éventuel, les deux composés qui ont le plus d'influence sur la viscosité au fibrage de la composition sont la silice et l'alumine. On peut ainsi sélectionner au moins 60% en ($SiO_2 + Al_2O_3$
25 + P_2O_5) pour garantir une viscosité suffisante pour un fibrage par centrifugation interne, notamment dans des valeurs comprises entre 60 et 70%, notamment d'au moins 61 ou 62%.

L'oxydation de la composition peut par exemple être contrôlée par l'ajout d'oxyde de manganèse MnO.

30 Ajouter de l'oxyde de bore, qui reste optionnel, peut permettre l'améliorer les propriétés d'isolation thermique de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans sa composante radiative. Optionnellement, la composition peut aussi contenir du

TiO₂ en tant qu'impuretés ou ajouté volontairement, par exemple dans une teneur jusqu'à 2%.

Selon une variante préférée non limitative, la teneur en alumine des compositions selon l'invention est d'au moins 18%, notamment d'au moins 19 ou d'au moins 20%.

La différence $T_{\log 2,5} - T_{\text{liq}}$ est de préférence d'au moins 10°C, de préférence d'au moins 20 ou 30°C : cette différence définit le " palier de travail " des compositions de l'invention, c'est-à-dire la gamme de températures dans laquelle on peut les fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. La température à laquelle les compositions ont une viscosité égale à log 2,5 (en poises) est notée $T_{\log 2,5}$ et la température de liquidus est notée T_{liq} .

Les laines minérales, comme mentionné plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant, que la méthode de mesure implique un pH neutre, légèrement basique, ou un pH acide.

Les laines minérales selon l'invention présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5.

Elles présentent également généralement une vitesse de dissolution d'au moins 30, et de préférence d'au moins 40 ou d'au moins 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30, et de préférence d'au moins 40 ou d'au moins 50 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9.

Elles présentent généralement aussi une vitesse de dissolution d'au moins 60, notamment d'au moins 80 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40, notamment d'au moins 60 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40, notamment d'au moins 60 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5.

On les utilise principalement pour fabriquer des produits d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors-sol. L'invention a également pour objet tous les produits comprenant au moins pour partie les laines minérales définies plus haut.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de sept exemples.

- 5 Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou légèrement supérieure à 100%, il est à comprendre que la différence avec 100% correspond aux impuretés/composants minoritaires non analysés et/ou n'est dûe qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6	EX. 7
SiO ₂	42,7	45,8	42,1	44,9	42,4	48,0	42,7
Al ₂ O ₃	20,0	20,3	18,1	20,7	23,8	19,0	20,0
Fe ₂ O ₃	7,5	7,5	7,6	7,7	7,0	7,0	7,5
CaO	10,0	10,5	6,1	5,5	5,0	6,0	10,0
MgO	12,5	11,8	13,7	11,4	7,0	7,0	12,5
Na ₂ O	5,0	5	11,3	7,1	8,0	8,08	5,0
K ₂ O	0,5	0,5	0,6	0,9	5,0	5,0	0,5
B ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	0	0	0,02	0,04	0	0	0,6
TiO ₂	1,8	0	0,6	1,9	1,8	-	1,2
MnO	0	0	0,02	0,04	0	-	0
Total	100	100	100,1	100,1	100	100	100
CaO + MgO (RO)	22,5	22,3	19,8	16,9	12,0	13,0	22,5
Na ₂ O + K ₂ O (R ₂ O)	5,5	5,5	11,9	8	13,0	13,0	5,5
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + P ₂ O ₅	63	66,1	60,2	65,6	66,2	67,00	63,6
MgO / CaO	1,25	1,12	2,25	2,04	1,40	1,17	1,25
RO/R ₂ O	4,09	4,05	1,66	2,11	0,92	1	4,09

Les compositions selon ces exemples ont été fibrées par centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence $T_{\log 2,5} - T_{\text{liq}}$, sont largement positifs.

- 5 Toutes ont un rapport MgO/CaO supérieur à 1, et un taux de P_2O_5 très modéré (inférieur à 1%) et un taux d'oxyde de fer aux environs de 7% qui s'est avéré avantageux pour limiter la corrosion des assiettes de centrifugation. Elles ont aussi un taux en alumine élevé d'environ 18 à 20%, avec une somme ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) assez élevée et un taux en oxydes alcalins
- 10 d'au moins 5%..

Leur biodégradabilité, notamment mesurée à pH neutre ou faiblement acide (pH 4,9 ou 7,5), ou à pH acide (4,5) est élevée.

- La composition selon l'exemple 7, qui contient plus de 0,5% en P_2O_5 vérifie le ratio $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ entre 1 et 20, ici égal à 12,5, conformément à une
- 15 variante préférée de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO ₂	38-52%, de préférence 40-48%
Al ₂ O ₃	17-23%
SiO ₂ + Al ₂ O ₃	56-75%, de préférence 62-72%
RO (CaO + MgO)	9-26%, de préférence 12-25%
MgO	4-20%, notamment 7-16%
MgO/CaO	≥ 0,8, de préférence ≥ 1,0 ou ≥ 1,15
R ₂ O (Na ₂ O + K ₂ O)	≥ 2%
P ₂ O ₅	0-5%
Fe ₂ O ₃ (fer total)	> 1,7%, de préférence > 2%
B ₂ O ₃	0-5%
MnO	0-4%
TiO ₂	0-3%

5

2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend des teneurs en Fe₂O₃ (fer total) et en P₂O₅ telles que :

$$1 \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (fer total)} / \text{P}_2\text{O}_5 \leq 20 \text{ quand } \text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,5\%$$

3. Laine minérale selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** respecte la relation :

$$\text{R}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 \quad 0,2-0,8$$

4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** respecte la relation :

$$\text{R}_2\text{O} > 5\%, \text{ de préférence } 5-12\%$$

5. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** respecte la relation :

$$\text{MgO} / \text{CaO} \quad 1-3$$

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins 0,5 ou au moins 1% en poids de P₂O₅, notamment entre 1,5 et 4%.

20

7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend du MgO selon le pourcentage pondéral suivant :

MgO \leq 20%, de préférence \geq 7%, notamment entre 7 et 13%

5 8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend du CaO selon le pourcentage pondéral suivant :

CaO \leq 15%, de préférence \geq 2%, notamment entre 5 et 14%

9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, 10 **caractérisée en ce qu'elle** comprend au moins 4% en poids en Fe₂O₃ (fer total), notamment au moins 5%, de préférence entre 5 et 9%.

10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend, en pourcentages pondéraux, les composés SiO₂, Al₂O₃ et P₂O₅ dans des proportions telles que :

15 SiO₂ + Al₂O₃ + P₂O₅ : au moins 60%, notamment 60 à 70%

11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend Al₂O₃ selon le pourcentage pondéral suivant :

Al₂O₃ \geq 18%, notamment \geq 19% ou 20%

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5.

13. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, 25 **caractérisée en ce qu'elle** présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9.

14. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 60 ng/cm² par heure mesurée à pH 4,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40 ng/cm² par heure mesurée à pH 7,5 et/ou une vitesse de dissolution d'au moins 40 ng/cm² par heure mesurée à pH 6,9.

15. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est obtenue par centrifugation interne.

16. Produit d'isolation thermique et/ou acoustique ou substrat de culture hors-sol comprenant au moins pour partie la laine minérale selon
5 l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/01054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A01G31/00 C03C13/00 C03C13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A01G C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 26 928 B (GRÜNZWEIG & HARTMANN A.-G.) 27 March 1958 (1958-03-27) Deutsche Basaltwolle table II ---	1,7-11, 16
X	WO 97 30002 A (PARTEK PAROC OY AB ;PERANDER MICHAEL (FI); HAKALA JAN (FI)) 21 August 1997 (1997-08-21) the whole document ---	1-16
A	EP 0 459 897 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 4 December 1991 (1991-12-04) cited in the application the whole document --- -/--	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 August 1999

Date of mailing of the international search report

07/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Somann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01054

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FR 2 690 438 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 29 October 1993 (1993-10-29) cited in the application the whole document</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. .onal Application No

PCT/FR 99/01054

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1026928	B	NONE	
WO 9730002	A	21-08-1997	
		FI 960705 A	17-08-1997
		AU 1796797 A	02-09-1997
		CN 1211228 A	17-03-1999
		CZ 9802558 A	16-12-1998
		EP 0880480 A	02-12-1998
		NO 983721 A	13-08-1998
		PL 328342 A	18-01-1999
EP 0459897	A	04-12-1991	
		FR 2662688 A	06-12-1991
		AT 121378 T	15-05-1995
		AU 642493 B	21-10-1993
		AU 7731891 A	05-12-1991
		CA 2043699 A	02-12-1991
		CN 1059135 A, B	04-03-1992
		CS 9101625 A	15-01-1992
		DE 69108981 D	24-05-1995
		DE 69108981 T	07-12-1995
		DK 459897 T	28-08-1995
		ES 2073136 T	01-08-1995
		FI 912634 A	02-12-1991
		HR 940812 A	30-04-1997
		HU 212280 B	29-04-1996
		IE 68877 B	24-07-1996
		JP 4228455 A	18-08-1992
		PL 167825 B	30-11-1995
		PT 97824 A	28-02-1992
		SI 9110957 A	30-04-1998
		TR 28864 A	06-08-1997
		US RE35557 E	08-07-1997
		US 5250488 A	05-10-1993
FR 2690438	A	29-10-1993	
		AT 156463 T	15-08-1997
		AU 670439 B	18-07-1996
		AU 4263293 A	29-11-1993
		BR 9305492 A	11-10-1994
		CA 2110998 A	11-11-1993
		CN 1078708 A	24-11-1993
		CZ 9302865 A	19-10-1994
		DE 69312857 D	11-09-1997
		DE 69312857 T	26-02-1998
		DK 596088 T	16-02-1998
		EP 0596088 A	11-05-1994
		ES 2108277 T	16-12-1997
		FI 935768 A	21-12-1993
		WO 9322251 A	11-11-1993
		GR 3025170 T	27-02-1998
		HR 930837 A	30-04-1996
		HU 67212 A, B	28-03-1995
		JP 6508600 T	29-09-1994
		NO 934725 A	20-12-1993
		NZ 252695 A	27-08-1996
		PL 175273 B	31-12-1998
		SI 9300218 A	31-12-1993
		SK 146893 A	09-11-1994
		ZA 9302874 A	01-06-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr. : Internationale No
PCT/FR 99/01054

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A01G31/00 C03C13/00 C03C13/06		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 A01G C03C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 10 26 928 B (GRÜNZWEIG & HARTMANN A.-G.) 27 mars 1958 (1958-03-27) Deutsche Basaltwolle tableau II ---	1,7-11, 16
X	WO 97 30002 A (PARTEK PAROC OY AB ;PERANDER MICHAEL (FI); HAKALA JAN (FI)) 21 août 1997 (1997-08-21) le document en entier ---	1-16
A	EP 0 459 897 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 4 décembre 1991 (1991-12-04) cité dans la demande le document en entier --- -/--	1-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 août 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/09/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Somann, K

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. internationale No
PCT/FR 99/01054

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 690 438 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 29 octobre 1993 (1993-10-29) cité dans la demande le document en entier -----	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 99/01054

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets(s)	Date de publication
DE 1026928	B		AUCUN	
WO 9730002	A	21-08-1997	FI 960705 A	17-08-1997
			AU 1796797 A	02-09-1997
			CN 1211228 A	17-03-1999
			CZ 9802558 A	16-12-1998
			EP 0880480 A	02-12-1998
			NO 983721 A	13-08-1998
			PL 328342 A	18-01-1999
EP 0459897	A	04-12-1991	FR 2662688 A	06-12-1991
			AT 121378 T	15-05-1995
			AU 642493 B	21-10-1993
			AU 7731891 A	05-12-1991
			CA 2043699 A	02-12-1991
			CN 1059135 A,B	04-03-1992
			CS 9101625 A	15-01-1992
			DE 69108981 D	24-05-1995
			DE 69108981 T	07-12-1995
			DK 459897 T	28-08-1995
			ES 2073136 T	01-08-1995
			FI 912634 A	02-12-1991
			HR 940812 A	30-04-1997
			HU 212280 B	29-04-1996
			IE 68877 B	24-07-1996
			JP 4228455 A	18-08-1992
			PL 167825 B	30-11-1995
			PT 97824 A	28-02-1992
			SI 9110957 A	30-04-1998
			TR 28864 A	06-08-1997
			US RE35557 E	08-07-1997
			US 5250488 A	05-10-1993
FR 2690438	A	29-10-1993	AT 156463 T	15-08-1997
			AU 670439 B	18-07-1996
			AU 4263293 A	29-11-1993
			BR 9305492 A	11-10-1994
			CA 2110998 A	11-11-1993
			CN 1078708 A	24-11-1993
			CZ 9302865 A	19-10-1994
			DE 69312857 D	11-09-1997
			DE 69312857 T	26-02-1998
			DK 596088 T	16-02-1998
			EP 0596088 A	11-05-1994
			ES 2108277 T	16-12-1997
			FI 935768 A	21-12-1993
			WO 9322251 A	11-11-1993
			GR 3025170 T	27-02-1998
			HR 930837 A	30-04-1996
			HU 67212 A,B	28-03-1995
			JP 6508600 T	29-09-1994
			NO 934725 A	20-12-1993
			NZ 252695 A	27-08-1996
			PL 175273 B	31-12-1998
			SI 9300218 A	31-12-1993
			SK 146893 A	09-11-1994
			ZA 9302874 A	01-06-1994